

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-326235

(43)Date of publication of application : 12.12.1995

(51)Int.Cl.

H01B 13/00  
H01L 21/3205

(21)Application number : 06-118120

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 31.05.1994

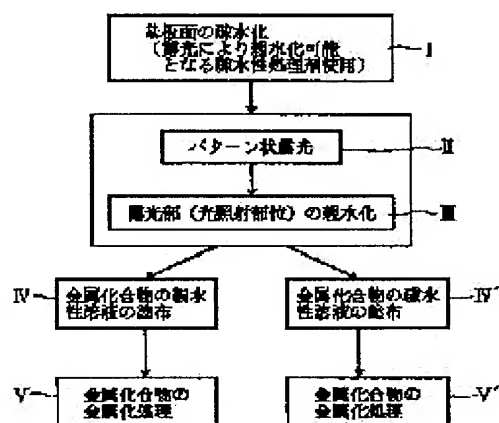
(72)Inventor : TO YOICHI

**(54) METHOD FOR FORMING METALLIC PATTERN AND MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR HAVING METALLIC WIRING PATTERN**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a metallic pattern forming method and a method for manufacturing a semiconductor having the metallic wiring pattern with a small effect exerted by topography at the surface of a substrate in simple and easy processes, where an expensive material always need not be used, in forming the metallic pattern on a fine semiconductor device.

CONSTITUTION: A wiring pattern forming surface of a semiconductor substrate is treated with a hydrophobic treating agent, which can be turned into hydrophilicity by exposure, to be turned into hydrophobicity I. The wiring pattern forming surface after treatment is exposed II in a pattern form, and then, the exposed portion is turned into hydrophilicity III. Subsequently, a hydrophilic or hydrophobic solution composed of a metallic compound is applied IV, IV' to the wiring pattern forming surface, thus depositing the metallic compound. The resultant metallic compound is subjected to metalizing treatments V, V', thus forming metal into a pattern shape.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-326235

(43) 公開日 平成7年(1995)12月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 0 3 D			
H 0 1 L 21/3205			H 0 1 L 21/ 88	B

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-118120

(22) 出願日 平成6年(1994)5月31日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 塘 洋一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高月 亨

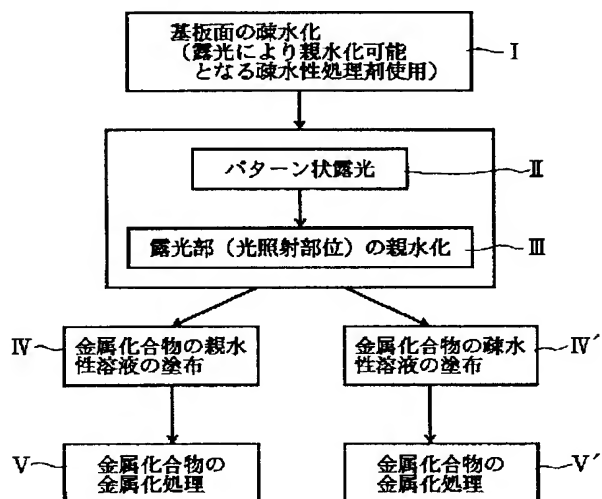
(54) 【発明の名称】 金属パターンの形成方法及び金属配線パターンを有する半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 微細化した半導体デバイスなどに金属パターンを形成する際に、プロセスが容易で簡単に実施でき、基板表面のトポグラフィによる影響も小さく、また高価な材料を必ずしも用いる必要のない金属パターンの形成方法及びこのような金属配線パターンを有する半導体装置の製造方法を提供する。

【構成】 半導体基板等基板上に、露光により親水化可能となる疎水性の処理剤を用いて半導体基板の配線パターン形成面を処理して配線パターン形成面を疎水化 I し、該処理後の配線パターン形成面をパターン状に露光 II し、露光部を親水化 III し、金属化合物の親水性溶液または疎水性溶液を該配線パターン形成面に塗布 IV、IV' し、金属化合物を析出させてこの金属化合物に金属化処理 V、V' を施すことによってパターン状に金属を形成する。

発明の構成のフロー図



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板上に金属パターンを形成する金属パターンの形成方法であって、

露光により親水化可能となる疎水性の処理剤を用いて基板のパターン形成面を処理してパターン形成面を疎水化し、

該処理後のパターン形成面をパターン状に露光し、露光部を親水化し、

金属化合物の親水性溶液を該パターン形成面に塗布し、金属化合物を析出させこの金属化合物に金属化処理を施すことによってパターン状に金属を形成することを特徴とする金属パターンの形成方法。

【請求項 2】基板上に金属パターンを形成する金属パターンの形成方法であって、

露光により親水化可能となる疎水性の処理剤を用いて基板のパターン形成面を処理してパターン形成面を疎水化し、

該処理後のパターン形成面をパターン状に露光し、露光部を親水化し、

金属化合物の疎水性溶液を該パターン形成面に塗布し、金属化合物を析出させこの金属化合物に金属化処理を施すことによってパターン状に金属を形成することを特徴とする金属パターンの形成方法。

【請求項 3】露光により親水化可能となる疎水性の処理剤が、ディープUV光に吸収を有する置換基を備えたシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の金属パターンの形成方法。

【請求項 4】(a) 基板表面を、ディープUV光に吸収を有する置換基を備えたシランカップリング剤で処理する工程と、(b) 該表面処理層に対し、前記ディープUV光を光源とする光露光装置により、パターンを有するマスクを介して露光を行い、少なくとも酸素を含む雰囲気中で処理することにより露光部を親水化する工程と、

(c) この上に金属化合物の親水性溶液を塗布し、親水部位にのみ、該親水性溶液を残す工程と、(d) これを焼成して親水性溶媒を蒸発させ、金属化合物を析出させた後に、還元雰囲気中で処理して金属パターンを形成することを特徴とする金属パターンの形成方法。

【請求項 5】金属化合物の親水性溶液が、金属塩または金属水酸化物の水溶液であることを特徴とする請求項 4 に記載の金属パターンの形成方法。

【請求項 6】(a) 基板表面を、ディープUV光に吸収を有する置換基を備えたシランカップリング剤で蒸気処理する工程と、(b) 該表面処理層に対し、前記ディープUV光を光源とする光露光装置により、パターンを有するマスクを介して露光を行い、少なくとも酸素を含む雰囲気中で処理することにより露光部を親水化する工程と、(c) この上に金属化合物の疎水性溶液を塗布し、疎水部位にのみ、該疎水性溶液を残す工程と、(d) これを焼成して疎水性溶媒を蒸発させ、金属化合物を析出

させた後に、還元雰囲気中で処理して金属パターンを形成することを特徴とする金属パターンの形成方法。

【請求項 7】金属化合物の疎水性溶液が、有機金属化合物の有機溶媒液であることを特徴とする請求項 6 に記載の金属パターンの形成方法。

【請求項 8】シランカップリング剤が、一般式  $R_n Si_{4-n} X$  で表されるものであることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の金属パターンの形成方法。但し、Xは  $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 、Cl、F、または Br であり、Rはアルキルアリアル化合物残基である。

【請求項 9】半導体基板上に金属配線パターンを有する半導体装置の製造方法であって、

露光により親水化可能となる疎水性の処理剤を用いて半導体基板の配線パターン形成面を処理して配線パターン形成面を疎水化し、

該処理後の配線パターン形成面をパターン状に露光し、露光部を親水化し、

金属化合物の親水性溶液または疎水性溶液を該配線パターン形成面に塗布し、

金属化合物を析出させこの金属化合物に金属化処理を施すことによってパターン状に金属を形成することを特徴とする金属配線パターンを有する半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属パターンの形成方法及び金属配線パターンを有する半導体装置の製造方法に関する。本発明は、各種の金属パターンや金属配線パターンを用いる分野で利用でき、例えば、電子材料（半導体装置など）に用いる金属パターンや金属配線パターンの形成に用いることができ、また、各種の半導体装置、例えば微細化、集積化した半導体集積回路装置の製造の際に利用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】金属パターンを備える各種材料について小型化、集積化が進行しており、例えば、半導体集積回路装置についてその加工寸法の微細化がますます進んでいる。このように加工寸法が微細になるにつれて、これに用いる金属配線パターンの形成の際の、基板段差によるデフォーカスの問題が、光リソグラフィ技術者を悩ます課題となっている。

【0003】従来より、このような段差の問題を解決するために提案されている手段として、各種の平坦化技術（CVD技術、あるいはポリッシュ技術）や、三層レジスト法、あるいはDESIREに代表されるシリル化法などがある。

【0004】しかし、これら従来技術はいずれもプロセスが複雑となる。よって抜本的な解決策となり得ない。最近かかるプロセスの複雑化を逃れるため、表面のみに薄い層を形成し、この極性変化を利用してパターン形成

を行う方法が提案されている (Jeffrey M. Calvert, "Lithographic patterning of self-assembled films", J. Vac. Sci. Technol. B 11 (6), Nov/Dec, 2155 (1993) 参照)。しかしこの方法は Pd 等の高価な金属触媒を使用するため、現実的でない。

【0005】また、一般に、従来の技術では、基板表面の荒れ等による表面トポグラフィにパターン形状が影響されてしまう場合があった。

【0006】

【発明の目的】本発明は、以上の欠点を除去し、プロセスが容易で簡単に実施でき、基板表面のトポグラフィによる影響も小さく、また高価な材料を必ずしも用いる必要のない金属パターンの形成方法及び金属配線パターンを有する半導体装置の製造方法を提供しようとするものである。

【0007】

【目的を達成するための手段】本出願の請求項 1 の発明は、基板上に金属パターンを形成する金属パターンの形成方法であって、露光により親水化可能となる疎水性の処理剤を用いて基板のパターン形成面を処理してパターン形成面を疎水化し、該処理後のパターン形成面をパターン状に露光し、露光部を親水化し、金属化合物の親水性溶液を該パターン形成面に塗布し、金属化合物を析出させこの金属化合物に金属化処理を施すことによってパターン状に金属を形成することを特徴とする金属パターンの形成方法であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0008】本出願の請求項 2 の発明は、基板上に金属パターンを形成する金属パターンの形成方法であって、露光により親水化可能となる疎水性の処理剤を用いて基板のパターン形成面を処理してパターン形成面を疎水化し、該処理後のパターン形成面をパターン状に露光し、露光部を親水化し、金属化合物の疎水性溶液を該パターン形成面に塗布し、金属化合物を析出させこの金属化合物に金属化処理を施すことによってパターン状に金属を形成することを特徴とする金属パターンの形成方法であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0009】本出願の請求項 3 の発明は、露光により親水化可能となる疎水性の処理剤が、ディープ UV 光に吸収を有する置換基を備えたシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の金属パターンの形成方法であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0010】本出願の請求項 4 の発明は、(a) 基板表面を、ディープ UV 光に吸収を有する置換基を備えたシランカップリング剤で処理する工程と、(b) 該表面処理層に対し、前記ディープ UV 光を光源とする光露光装置により、パターンを有するマスクを介して露光を行

い、少なくとも酸素を含む雰囲気中で処理することにより露光部を親水化する工程と、(c) この上に金属化合物の親水性溶液を塗布し、親水部位にのみ、該親水性溶液を残す工程と、(d) これを焼成して親水性溶媒を蒸発させ、金属化合物を析出させた後に、還元雰囲気中で処理して金属パターンを形成することを特徴とする金属パターンの形成方法であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0011】本出願の請求項 5 の発明は、金属化合物の親水性溶液が、金属塩（例えば硝酸塩や、酢酸塩）または金属水酸化物の水溶液（水不溶性酸化物等を乳化ないし懸濁して塗布可能とし、析出・金属化可能にしたものも含む）であることを特徴とする請求項 4 に記載の金属パターンの形成方法であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0012】本出願の請求項 6 の発明は、(a) 基板表面を、ディープ UV 光に吸収を有する置換基を備えたシランカップリング剤で蒸気処理する工程と、(b) 該表面処理層に対し、前記ディープ UV 光を光源とする光露光装置により、パターンを有するマスクを介して露光を行い、少なくとも酸素を含む雰囲気中で処理することにより露光部を親水化する工程と、(c) この上に金属化合物の疎水性溶液を塗布し、疎水部位にのみ、該疎水性溶液を残す工程と、(d) これを焼成して疎水性溶媒を蒸発させ、金属化合物を析出させた後に、還元雰囲気中で処理して金属パターンを形成することを特徴とする金属パターンの形成方法であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0013】本出願の請求項 7 の発明は、金属化合物の疎水性溶液が、有機金属化合物の有機溶媒液であることを特徴とする請求項 6 に記載の金属パターンの形成方法であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0014】本出願の請求項 8 の発明は、シランカップリング剤が、一般式  $R_n Si_{4-n} X$  で表されるものであることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の金属パターンの形成方法であって、これにより上記目的を達成するものである。但し、X は  $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 、 $Cl$ 、 $F$ 、または  $Br$  であり、R はアルキルアリール化合物残基である。R が示すアルキルアリール基としては、例えば  $CH_2CH_2Ph$ 、 $CH_2Ph$  などを挙げることができる。(Ph はフェニル基を示す)。

【0015】本出願の請求項 9 の発明は、半導体基板上に金属配線パターンを有する半導体装置の製造方法であって、露光により親水化可能となる疎水性の処理剤を用いて半導体基板の配線パターン形成面を処理して配線パターン形成面を疎水化し、該処理後の配線パターン形成面をパターン状に露光し、露光部を親水化し、金属化合物の親水性溶液または疎水性溶液を該配線パターン形成面に塗布し、金属化合物を析出させこの金属化合物に金属化処理を施すことによってパターン状に金属を形成す

ることを特徴とする金属配線パターンを有する半導体装置の製造方法であって、これにより上記目的を達成するものである。

【0016】本出願に係る発明は、基本的に、図1に略示するように、次のような構成をとる。本発明においては、基板上に金属パターンを形成する際、露光により親水化可能となる疎水性の処理剤を用いて基板面を処理してこの面を疎水化する(図1の工程I)。次に該処理後の面をパターン状に露光する(図1の工程II)。露光部(光照射部位)を親水化する。(図1の工程III)。

【0017】次に、金属化合物の親水性溶液を該面に塗布する(図1工程IV)。溶液は基板面の親水化された露光部(光照射部位)に付着する。金属化合物を析出させ、この金属化合物に金属化処理を施してパターン状に金属を形成する(図1の工程V)。金属化合物の析出と、金属化処理とは、別々に行っても、同時に行ってもよい。例えば、加熱脱溶媒して金属化合物を析出させた後、還元処理(金属化合物が酸化型のものである場合)により金属化するような態様でもよいし、析出と金属化とを同時に行う(例えば無電解メッキの手法を用いて、パターン状に金属それ自体を析出させる)ような態様で実施してもよい。

【0018】あるいは、工程IIIの後、金属化合物の疎水性溶液を基板面に塗布する(図1の工程IV')。溶液は基板面の疎水表面(光未照射部位)に付着する。金属化合物を析出させ、この金属化合物に金属化処理を施す(図1の工程V')。

【0019】本発明において、露光光としてディープUV光を用いる場合、248nm、193nm、157nm、あるいはこの波長領域のブロードバンド光を使用できる。

【0020】本発明は、次のような態様で好ましく実施することができる。

【0021】即ち、(a)基板表面を、ディープUV光(248nm、193nm、157nmあるいはこの波長領域のブロードバンド光)に吸収を有する置換基を備えたシランカップリング剤で蒸気処理する工程と、

(b)表面にコンフォーマルに形成された表面処理層に対し、前記ディープUV光を光源とする光露光装置にて、被転写(例えば回路)パターンを有するマスクレチクルを介して、露光を行い酸素雰囲気(大気中)で処理する工程と、(c)この上に金属塩水溶液を塗布した後、回転ふりきりして、親水部位にのみ、水溶液の液滴を残す工程と、(d)これを焼成して水分を蒸発させ、金属塩を析出させた後に、水素等の還元雰囲気中でアニールして金属パターンを形成する態様で好ましく実施できる。

【0022】また、この(c)の工程で、有機金属化合物を有機溶媒(特に、親水性を示すアルコール、低級ケ

トン、低級カルボン酸、アミドアミン類を除く疎水性有機溶媒)に溶解した溶液塗布して、疎水部位にのみ、液滴を残すようにし、それ以外は上記と同じ工程をとる態様で好ましく実施できる。

【0023】

【作用】本発明によれば、特定の露光エネルギーを吸収して、親水化可能となる疎水性の処理剤(露光自体で親水化するものでも、露光時酸化その他の処理により親水化するものでもよい)であるシランカップリング剤などをを用いて基板面を処理し、その後その処理面を露光し、これにより露光した部分を親水化して、金属化合物の親水性もしくは疎水性溶液をこれに塗布するので、親水性部分もしくは疎水性部分に金属化合物が残り、これをアニール等の処理で金属化してパターンを形成するので、容易な工程で実施でき、かつ必ずしも高価な材料を用いる必要がなく、現実的である。

【0024】

【実施例】以下本発明を、具体的な実施例をもって更に詳しく説明する。但し当然のことではあるが、本発明は以下の実施例により限定を受けるものではない。

【0025】実施例1

本実施例では、概括的には、次の工程を行って、半導体ウェハ(ここではSi基板ウェハ)に金属パターンを形成し、これを金属配線パターンとして有する半導体装置を製造した。

【0026】まず基板を通常のシランカップリング剤であるHMDSにかえて、フェニル基などを有するシランカップリング剤で処理する。これにより基板表面は疎水化される。即ち図2のようなOH基末端をもつ基板1の表面が図3に示すようにPh基(フェニル基)末端をもつようになって疎水化される。この基板を回路パターンを有するマスクを介して、ディープUV光にて露光を行う。この際、光照射部は、クロモフォアであるベンゼン環によって励起されて、Si-C結合の切断がおこる(図4参照)。これが、酸素や水分の存在する大気雰囲気中では、シラノール基に再生されて、再び親水化する。光未照射部は疎水性のままかわらない。即ち、図5に示すように、未照射部位2が親水化し、光未照射部位3は疎水性のままである。

(図4参照)。これが、酸素や水分の存在する大気雰囲気中では、シラノール基に再生されて、再び親水化する。光未照射部は疎水性のままかわらない。即ち、図5に示すように、未照射部位2が親水化し、光未照射部位3は疎水性のままである。

【0027】これの表面に対し、親水性の溶液(水溶液)をのせると、シラノール残基のある部分にだけ、親水性液(水分)の液滴ができる。図6に、液滴を模式的に符号4で示すとおりである。よってこの性質を利用して、それぞれの親水性溶媒に対して、所望の金属化合物を溶解させたものの液滴をつくる。

【0028】次に溶媒(水あるいは他の親水性溶媒)を蒸発させ、焼成しつつ、還元雰囲気中で処理すると、金属のパターンがそれぞれの上に形成できる。図7に、模式的に金属配線を符号5で示す。

【0029】更に詳しくは、本実施例は、下記の工程で

10

20

30

40

50

実施した。

【0030】表面に1000Å(100nm)のSiO<sub>2</sub>膜を形成した5インチシリコンウェハの表面を、PhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>の蒸気にて、大気中にて3分間処理した。このとき生じるHClは、廃気ダクトに集めた。上記処理により、ウェハの配線パターンを形成すべき面は疎水化された。

【0031】この処理後のウェハを、所望の金属パターンを有するレチクル(マスク)を介し、KrF縮小投影露光装置であるNSR1505EX(NA0.42, σ0.5)にて50mJ/cm<sup>2</sup>にて露光を行った。これにより、配線パターンを形成する部分に露光エネルギーが与えられた。

【0032】このウェハを、大気中に5分間放置した。これによって、上記露光によりエネルギーが付与された部分が、選択的に親水化した。

【0033】その後、金属化合物の親水性溶液として、水酸化アルミニウムの白濁粘性水溶液を回転塗布して、ふりきった。これにより表面の上記露光により光照射されて選択的に親水化した部分にのみ、この親水性溶液の液滴が残った。

【0034】この液滴を150℃・30分オープンで乾燥後、H<sub>2</sub>雰囲気下で還元した。これにより、アルミニウム配線パターンが形成できた。本実施例では、このような金属配線パターンを形成して、半導体装置を得た。

【0035】本実施例のように構成することにより、段差が生じないので、デフォーカスについて特に問題が生じることなく、容易な工程で金属配線パターンを形成できた。また、本実施例によれば、ウェハ表面のトポグラフィにあまり影響されことなく、所望の金属のパターンを形成することができた。Pdなどの高価な材料は使用する必要はなかった。なお別途、硝酸アルミニウム水溶液を親水性溶液として用い、その他は同様に実施したところ、同様に良好なアルミニウム配線パターンを得ることができた。

#### 【0036】実施例2

上述した実施例1では、ウェハ表面をパターン状に親水化した後、金属化合物の親水性溶液を塗布する構成としたが、本実施例では、金属化合物の疎水性溶液を用いた。

【0037】実施例1では、配線パターンを形成すべき部分をマスクを用いた露光により選択的に親水化せしめたが、この実施例では、逆に、配線パターンを形成すべき部分は疎水性のまま残して、それ以外の部分を露光により選択的にエネルギー照射する。このような露光を達成するマスクを用いた露光後、大気中での放電等の処理で、配線パターンを形成しない部分を親水化する。

【0038】その後、金属化合物の疎水性溶液として、有機金属錯体の有機溶媒溶液を用いてこれを塗布し、ふりきって、疎水性部分、つまりここでの配線形成部分に

のみ、この有機金属錯体溶液を液滴として残す。図8にこの液滴4'が残った状態を模式的に示す。

【0039】その後、金属化処理を施して、所定の配線パターンを形成した。図9に、符号5'で模式的にこの金属配線を示す。

【0040】本実施例では、有機金属錯体の有機溶媒液として、銅アセチルアセトネート錯体Cu(acac)<sub>2</sub>、即ちCu(CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のクロロホルム溶液を用いて実施して、良好な銅配線パターンを得ることができた。

【0041】その他、所望の金属配線パターンに対応した金属のアセトネート錯体を用いることにより、同様に各種の金属の配線パターンを得ることができる。

【0042】更にそのほか、金属形成能のある任意の有機金属錯体を、適宜の疎水性溶媒に溶解して使用することができる。

【0043】本実施例でも、実施例1と同様の効果が発揮された。

#### 【0044】実施例3, 4

上記実施例1, 2では、金属化合物の親水性溶液(実施例1)あるいは金属化合物の疎水性溶液(実施例2)をウェハ上に回転塗布したが、本実施例では、各溶液にウェハを浸漬した後引き上げるディップ法を用いて、各溶液をウェハ上に塗布した。その他は、実施例1, 2と同様とした。本実施例においても、有効に金属配線パターンを形成することができた。

#### 【0045】

【発明の効果】上述した如く、本発明によれば、プロセスが容易で簡単に実施でき、基板表面のトポグラフィによる影響も小さく、また高価な材料を必ずしも用いる必要のない金属パターンの形成方法及び金属配線パターンを有する半導体装置の製造方法を提供することができた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の構成のフロー図である。

【図2】 実施例1の工程を模式的に順に示すものである(1)。

【図3】 実施例1の工程を模式的に順に示すものである(2)。

【図4】 実施例1の工程を模式的に順に示すものである(3)。

【図5】 実施例1の工程を模式的に順に示すものである(4)。

【図6】 実施例1の工程を模式的に順に示すものである(5)。

【図7】 実施例1の工程を模式的に順に示すものである(6)。

【図8】 実施例2の工程を模式的に順に示すものである(1)。

【図9】 実施例2の工程を模式的に順に示すものである

る(2)。

【符号の説明】

- 1 基板  
2 露光による光照射部位

3 光未照射部位

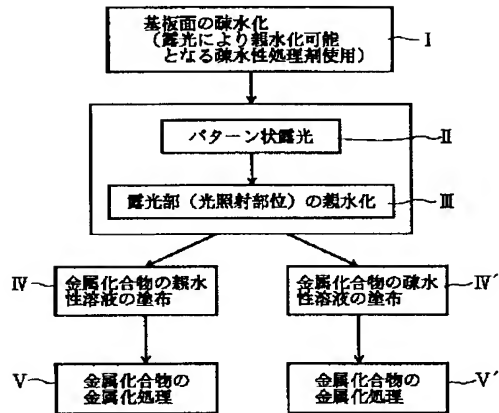
4 液滴 (金属化合物の親水性溶液)

4' 液滴 (金属化合物の疎水性溶液)

5, 5' 金属配線

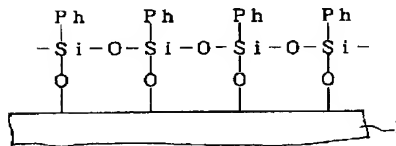
【図1】

発明の構成のフロー図



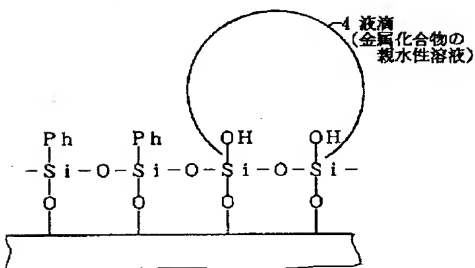
【図3】

実施例1の工程(2)



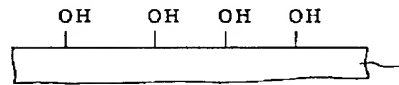
【図6】

実施例1の工程(5)



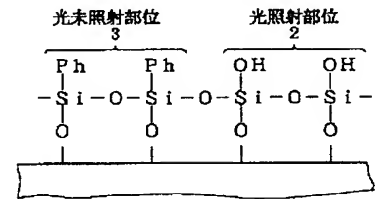
【図2】

実施例1の工程(1)



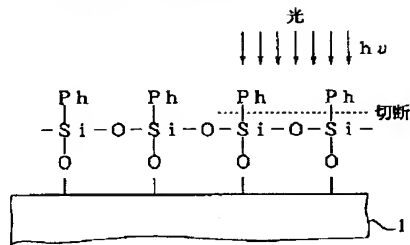
【図5】

実施例1の工程(4)



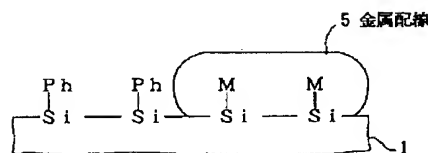
【図4】

実施例1の工程(3)



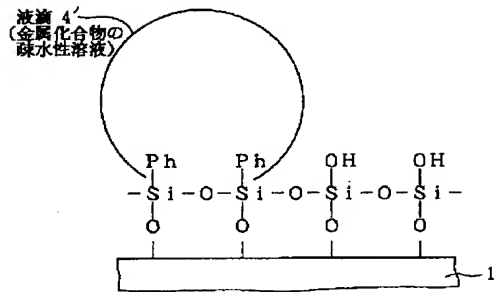
【図7】

実施例1の工程(6)



【図 8】

実施例 2 の工程 (1)



【図 9】

実施例 2 の工程 (2)

